

(Translation)

Dispatch Number: 102167
Dispatch Date : March 14, 2006

NOTIFICATION OF REASONS FOR REFUSAL

Patent Application Number: 2002-268169
Drafting Date: March 9, 2006
Examiner of the Patent Office: Hiroyuki KAMEDA
Agent: Mochitoshi WATANABE and others
Article(s) Applied: Japanese Patent Law Sections 29(2) and 36

(Translation Omitted)

The list of cited documents etc.

1. JP 11-263082 A
2. JP 01-316290 A
3. JP 59-059897 A
4. JP 2000-305258 A
5. JP 62-94389 A

拒絶理由通知書

特許出願の番号 特願 2 0 0 2 - 2 6 8 1 6 9
起案日 平成 1 8 年 3 月 9 日
特許庁審査官 亀田 宏之 3 4 0 2 2 P 0 0
特許出願人代理人 渡辺 望稔 (外 2 名) 様
適用条文 第 2 9 条第 2 項、第 3 6 条

<<<< 最 後 >>>>

この出願は、次の理由によって拒絶をすべきものである。これについて意見があれば、この通知書の発送の日から 6 0 日以内に意見書を提出して下さい。

理 由

1. この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願前日本国内又は外国において頒布された下記の記事に記載された発明又は電気通信回線を通じて公衆に利用可能となった発明に基いて、その出願前にその発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者が容易に発明をすることができたものであるから、特許法第 2 9 条第 2 項の規定により特許を受けることができない。

2. この出願は、特許請求の範囲の記載が下記の点で、特許法第 3 6 条第 6 項第 1 号に規定する要件を満たしていない。

記 (引用文献等については引用文献等一覧参照)

[理由 1]

・請求項 1 ～ 5

引用文献 1 ～ 5

備考:

<請求項 1 ～ 3 及び 5 について>

引用文献 1 ～ 3 には、平成 1 7 年 1 2 月 1 5 日付の拒絶理由通知書 [理由 1、2] で指摘したとおり、平版印刷版用アルミニウム支持体に対して、粗面化処理、陽極酸化処理、アルカリ金属珪酸塩による親水性化処理を施した後、濃度において本願請求項 1 に記載の数値範囲と重複する二価以上の金属イオンを含有する水溶液で処理を施す発明が記載されている (引用文献 1: 【特許請求の範囲】、【0 0 0 7】～【0 0 0 9】、【0 0 2 5】、【0 0 2 6】、実施例 1 1 及び 1 4、引用文献 2: 特許請求の範囲、第 2 頁右上欄第 1 5 行～第 4 頁右上欄第 1 1

行、実施例、引用文献 3：特許請求の範囲、第 4 頁右下欄第 4 行～第 6 頁左下欄第 4 行、実施例参照。）。

引用文献 1～3 には、アルミニウム支持体上に本願請求項 1、2 及び 5 に記載されるような画像記録層を設けることは記載されていない。

しかしながら、平版印刷版用支持体上に設ける画像記録層として公知の材料を種々検討することは、当業者の通常の創作能力の発揮の範囲内の事項であるところ、本願請求項 1、2 及び 5 に記載される画像記録層は、例えば引用文献 4 等に表示されるように、本願出願時点において周知のものであるので、平版印刷版用支持体に関するものである引用文献 1～3 に記載の発明において、引用文献 4 に記載の画像記録層を設けることに格別の創意を見出すことはできない。

＜請求項１～５について＞

引用文献 5 には、平版印刷版用支持体の製造に際し、アルミニウム板に対して粗面化、陽極酸化、シリケートによる親水化処理を施した後、ニッケル、クロムといった多価金属塩を含有する水浴中に、アルミニウム板を浸漬せしめる発明が記載されている（特許請求の範囲、第 2 頁左下欄第 4 行～第 3 頁右上欄第 1 行、実施例参照。）。また、引用文献 5 第 3 頁左上欄第 5～8 行に記載される化合物の分子量と、これらの化合物を水溶液として使用するに際して採用しうる濃度が 0.1～45%である（第 3 頁左上欄第 10 行参照。）ことを考慮すると、引用文献 5 に記載の金属イオンを含有する水溶液の濃度は、本願請求項 1 及び 2 に記載の数値範囲と重複しうるものである。

引用文献 5 には、アルミニウム支持体上に本願請求項 1、2 及び 5 に記載されるような画像記録層を設けることは記載されていないが、これらの文献に記載の発明において、引用文献 4 に示される画像記録層を設ける点に困難性がない点は、請求項 1～3 及び 5 に関する項での検討と同様である。

[理由 2]

(1) 本願請求項4には、アルミニウム板の処理に際して用いることのできる二価以上の金属イオンとして種々のものが列記されている。しかしながら、耐刷性及び耐汚れ性の両立という効果がもたらされるか否かは、用いる金属イオンの種類によって種々変わりうるものと解される。そして、本願実施例を参照すると、特定の多価金属イオンを用いた場合が例示されているが、本願の発明の詳細な説明には、多価金属イオンを含有する水溶液による処理を施すことで、耐刷性及び耐汚れ性なる効果がもたらされる際の具体的な機構についての説明はなされていないので、これらの実施例の態様のみをもって、他の全ての多価金属イオンを用いた場合にも、同様の効果が得られると解することはできず、本願実施例に記載される以外の金属イオンを用いた場合の本願発明の効果が不明である。

[最後の拒絶理由通知とする理由]

最初の拒絶理由通知に対する応答時の補正によって通知することが必要になった拒絶の理由のみを通知する拒絶理由通知である。

引 用 文 献 等 一 覧

1. 特開平 1 1 - 2 6 3 0 8 2 号公報
2. 特開平 0 1 - 3 1 6 2 9 0 号公報
3. 特開昭 5 9 - 0 5 9 8 9 7 号公報
4. 特開 2 0 0 0 - 3 0 5 2 5 8 号公報
5. 特開昭 6 2 - 9 4 3 8 9 号公報

この拒絶理由通知の内容に関するお問い合わせがございましたら、下記までご連絡下さい。

連絡先 特許庁審査第一部事務機器 石井裕美子

TEL. 03(3581)1101 内線3261 FAX. 03-3580-6902

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-94389

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)4月30日

B 41 N 1/08
3/00

7529-2H
7529-2H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 処理された陽極酸化アルミニウム支持体およびそれを含有するリソ
グラフ印刷版

⑯ 特 願 昭61-239395

⑰ 出 願 昭61(1986)10月9日

優先権主張 ⑱ 1985年10月10日 ⑲ 米国(U S) ⑳ 786403

⑳ 発 明 者 リチャード イー. ギ アメリカ合衆国, ニューヨーク 14615, ロチエスター,
ルソン エルスワース ドライブ 137
㉑ 発 明 者 ゲーリー アール. ミ アメリカ合衆国, コロラド 80526, フォート コリン
ラー ズ, インディペンデンス ロード 1506
㉒ 出 願 人 イーストマン コダツ アメリカ合衆国, ニューヨーク, ロチエスター, ステイト
ク カンパニー ストリート 343
㉓ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

処理された陽極酸化アルミニウム支持体
およびそれを含有するリソグラフ印刷版

2. 特許請求の範囲

1. 陽極層を有する陽極酸化アルミニウム板、
陽極層と接触するシリケート層およびシリケート
層と接触する金属塩層とを含んで成り、該金属塩
が式MX(式中、Mは亜鉛、マグネシウム、ニッ
ケルおよびクロムからなる群から選ばれた金属で
あり、Xは酢酸塩、塩化物および硫酸塩からなる
群から選ばれたアニオンである)を有することを
特徴とするリソグラフ印刷版支持材料。

2. 放射線感光層と、陽極層を有する陽極酸化
アルミニウム板、陽極層と接触するシリケート層
およびシリケート層と接触する金属塩層からなる
支持材料を含んで成り、該金属塩が式MX(式中、
Mは亜鉛、マグネシウム、ニッケルおよびクロム
からなる群から選ばれた金属であり、Xは酢酸塩、
塩化物および硫酸塩からなる群から選ばれたアニ

オンである)を有することを特徴とするリソグラ
フ印刷版。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はリソグラフ(平板)印刷版に使用され
る支持体材料に関し、改良された感圧性(press
sensitivity)と延長された貯蔵寿命を示すような
支持体材料からなるリソグラフ印刷版に関する。

(先行技術)

あらゆる前感光化(presensitized)リソグラフ
印刷版の1つの重要な特徴は、該印刷版を製造し
た時と後に使用する時の間再生し得る写真スピー
ド性能を安定に留め、そして発揮する能力である。
さらに他の重要な性質は、最初及び該印刷版の有
用な寿命を通して非画像領域からインクをはじく
印刷版の能力である。

米国特許第4,492,616号には、金属表面をアル
カリ金属シリケート水溶液およびアルカリ土類金
属イオンを含有する水溶液で処理することによ

(1)

(2)

て酸化アルミニウム層を製造する方法が記載されている。

米国特許第 3,856,422号には、印刷層が取除かれる領域内での版のスカミング形成を減少させるために、金属の水溶性塩を含有する親水性セルローズ下塗り層を有するリソグラフ印刷版が記載されている。これらの印刷版は広く商業的に受け入れられているけれども、印刷版が製造された時と、遭遇する全ての貯蔵および取扱条件下で使用された時との間でスピード性能の再現性を示すことは見出されていない。更に印刷工業は、変化と消耗を最小にする努力において、感圧性に関する更に切迫した要件を要求して来た。

このように、リソグラフ印刷版は改良された感圧性と延長された貯蔵寿命を示す必要性がある。

(発明の構成)

本発明は、陽極層(anodic layer)を有する陽極酸化アルミニウム板、陽極層と接触するシリケート層およびシリケート層と接触する金属塩層から

(3)

鉛、ビスマス、ニッケル、鉄またはチタンとの合金であり、これらの合金は無視し得る量の不純物を含んでいてもよい。

アルミニウム板の表面は、通常アルミニウム表面に存在する油脂、錆または塵のない清浄な表面を露出させるために、溶剤またはアルカリ剤で脱脂するなどの化学的清浄にするのが好ましい。好ましくは、表面を研磨する。適切な研磨法には、ガラスビーズ研磨、ボール研磨、サンドブラスト、ブラシ研磨および電解研磨が含まれる。研磨操作に続いて、支持体をアルミニウムエッチング剤およびデスマッティング(desmutting)酸浴で処理することができる。

次いで陽極酸化された層をアルミニウム板上に形成させる。この層はここでは陽極層(anodic layer)と言う。硝酸、硫酸、磷酸、鞣酸、クロム酸、スルファミン酸およびベンゼンスルホン酸から選ばれた1種または2種以上の酸を含有する溶液中に陰極として浸漬された支持体に電流を流す。かくして、陽極酸化層が支持体の表面に形成され

(5)

なり、金属塩層が、式MX(式中、Mは亜鉛、マグネシウム、ニッケルおよびクロムからなる群から選ばれた金属であり、Xは酢酸塩、塩化物および硼酸塩からなる群から選ばれたアニオンである)を有する金属塩からなるリソグラフ印刷版支持材料を提供する。

本発明によるリソグラフ印刷版は、a)陽極層を有する陽極酸化アルミニウム板、陽極層と接触するシリケート層およびシリケート層と接触する金属塩層からなり、金属塩層が、式MX(式中、Mは亜鉛、マグネシウム、ニッケルおよびクロムからなる群から選ばれた金属であり、Xは酢酸塩、塩化物および硼酸塩からなる群から選ばれたアニオンである)を有する金属塩からなるリソグラフ印刷版支持材料およびb)放射線感光層からなる。本発明のリソグラフ印刷版は改良された感圧性と延長された貯蔵寿命を示す。

支持材料はアルミニウムまたはアルミニウム合金板からなる。適切なアルミニウム合金は、亜鉛、シリコン、クロム、銅、マンガン、マグネシウム、

(4)

る。

陽極酸化の後、陽極酸化アルミニウム板の表面を、板をシリケート化するために、アルカリ金属シリケート、カルシウムシリケート、ケイ酸、コロイドシリカまたは重合ケイ酸の如きシリケート化剤と接触させる。シリケート化処理は陽極酸化表面を親水性にする。好ましくは、支持体をシリケート化剤の水溶液で処理する。シリケート化剤は好ましくは、約0.5%~約10%の濃度で存在し、溶液の温度は20℃~100℃、最も好ましくは60℃~100℃である。溶液中の板の最適浸漬時間は、溶液温度、シリケート化剤濃度およびリソグラフ版の最終目的用途に依存する。15~80秒の浸漬時間が特に有利であると見出された。

板をシリケート化した後、シリケート化した板を式MX(式中、Mは亜鉛、マグネシウム、ニッケルおよびクロムからなる群から選ばれた金属であり、Xは酢酸塩、塩化物および硼酸塩からなる群から選ばれたアニオンである)を有する金属塩と接触させる。かくして、多分しばしば実質的に

(6)

金属塩の単分子厚みの薄い処理または層が提供される。いくつかの例では、金属塩分子が表面上に不均一に析出しているものと思われる。この層は $10 \sim 50 \text{ ng/m}^2$ 、好ましくは $20 \sim 40 \text{ ng/m}^2$ の被覆量で存在する。特に有用である金属塩には、亜鉛、マグネシウム、ニッケルおよびクロムの水溶性塩が含まれる。これらの塩は当業界で公知の方法によって形成される。有用な塩には、酢酸塩、塩化物および硝酸塩が含まれる。支持体を、好ましくは $0.1\% \sim 45\%$ の濃度で金属塩を含有する水浴中に浸漬する。より高い濃度は金属塩の溶解度によってのみ制限される。好ましい金属塩浴濃度は $1\% \sim 10\%$ 、最も好ましくは $2\% \sim 5\%$ である。金属塩層は本質的に上記の金属塩からなり得る。浴は室温から沸点まで操作することができるが、 $32^\circ\text{C} \sim 82^\circ\text{C}$ の温度が好ましい。優れた結果は $49^\circ\text{C} \sim 71^\circ\text{C}$ の浴温で達成される。板の浴への浸漬時間は、濃度と温度に依存する。10秒から5分間の浸漬時間が多くの条件下で受入れられることが見出された。好ましくは、浸漬時間は15秒～3分間で

(7)

本発明に従ったリソグラフ印刷版は、a) 陽極層を有する陽極酸化アルミニウム板、陽極層と接触するシリケート層およびシリケート層と接触する金属塩層からなり、金属塩層が、式 MX (式中、 M は亜鉛、マグネシウム、ニッケルおよびクロムからなる群から選ばれた金属であり、 X は酢酸塩、塩化物および硝酸塩からなる群から選ばれたアニオンである) を有する金属塩からなるリソグラフ印刷版支持材料およびb) 放射線感光層からなる。金属塩被覆物が乾燥した後放射線感光被覆物がその表面に置かれる。放射線感光被覆物はリソグラフ印刷版支持材料の上に直接か、または好ましくは1個または2個以上の下塗層の上に置かれる。リソグラフ印刷工程で使用するための像を形成するために適切な種々の放射線感光物質が使用できる。殆んど全ての放射線感光層が適切であり、露光の後に、必要であれば次いで現像および/または定着して、印刷用に使用され得る像状分布領域を提供する。

本発明で有用な放射線感光物質は当業界でよく

(9)

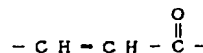
あり、こうして処理は連続法にできる。

本発明のリソグラフ印刷版支持体材料を、所望により、下塗層として作用する親水性材料の薄い被覆物によって被覆し得る。親水性被覆物は、処理版の非印刷領域の水受容性を改良するために寄与する。好ましくは、親水性被覆物は、上記のようにして処理された支持体の上に被覆される。親水性被覆物は、公知の技術により下塗層量で被覆される。特に、水性分散液から被覆され得る水溶性永久親水性物質を使用することが有利である。ポリアクリルアミドを含有する溶液がこの目的のために特に有利であり、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルホスホン酸、ケイ酸ナトリウムおよびこれらの組合せを含む溶液も同様である。親水性中間層を形成するのに有用な他のポリマーには、ポリビニルアルコール、無水マレイン酸とエチレンのコポリマー、ビニルアセテート、スチレンまたはビニルメチルエーテル、ポリアクリル酸、ヒドロキシメチルセルロースおよびポリビニルピロリドンが含まれる。

(8)

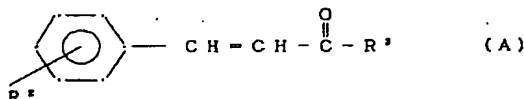
知られており、Research Disclosure, publication 17643, paragraph XXV, Dec., 1978およびそこに記載の参考文献に記載されているようなハロゲン化銀；米国特許第4,141,733号(1979年2月27日 Guild に発行) およびそこに記載の引例に記載されているようなギンジアジド(重合性および非重合性)；米国特許第3,511,611号(1970年5月12日 Baunerらに発行) およびそこに記載の引例に記載されている如き光感光性ポリカーボネート；米国特許第3,342,601号(1967年9月19日 Houle らに発行) およびそこに記載の引例に記載されたジアゾニウム塩、ジアゾ樹脂、シンナマルマロン酸およびそれらの機能的均等物およびその他；および米国特許第4,139,390号(1979年2月13日 Raunerらに発行) およびそこに記載の引例に記載の光感光性ポリエステル、ポリカーボネートおよびポリスルホネートが含まれる。

特に有用な放射線感光物質は、ポリマー主鎖(backbone)の必須部分として感光性基を



(10)

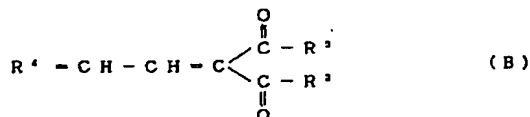
を含有するポリエステル、如き光架橋性ポリマーである。例えば、好ましい光架橋性ポリマーは、下記式によって表わされる1種または2種以上の化合物から調製されたポリエステルである。



(式中、 R^1 は1種または2種以上の、1～6個の炭素原子アルキル、6～12個の炭素原子のアリール、7～20個の炭素原子のアラルキル、1～6個の炭素原子のアルコキシ、ニトロ、アミノ、アクリル、カルボキシル、水素またはハロゲンであり、少くとも1個の縮合位置を提供するよう選ばれ、 R^2 はヒドロキシ、1～6個の炭素原子のアルコキシ、ハロゲンまたは化合物が酸無水物の場合はオキシである。) 好ましい化合物は、p-フェニレンジアクリル酸またはその機能均等物である。これらおよび他の有用な化合物は、米国特許第3,030,208号(1962年4月17日Schellenberg

(11)

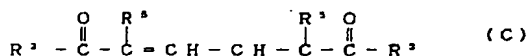
らに発行) ; 米国特許第3,702,765号(1972年11月14日Lankaoに発行) ; および米国特許第3,622,320号(1971年11月23日Allenに発行)に記載されている。



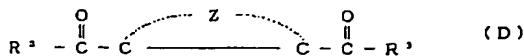
(式中、 R^1 は上記定義の通りであり、 R^2 は1～4個の炭素原子のアルキリデン、7～16個の炭素原子のアラルキリデンまたは5～6員複素環である。) 式(B)の特により有用な化合物は、シンナミリデンマロン酸、2-ブチニリデンマロン酸、3-ペンテニリデンマロン酸、0-ニトロシンナミリデンマロン酸、ナフチルアリリデンマロン酸、2-フルフリリデンエチリデンマロン酸およびそれらの機能均等物である。これらおよび他の有用な化合物は米国特許第3,674,745号(1972年7月4日Phillipotらに発行)に記載され

(12)

ている。



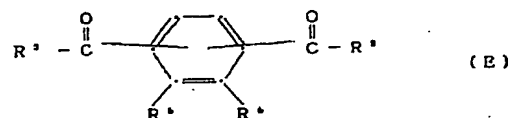
(式中、 R^1 は上記定義の通りであり、 R^2 は水素またはメチルである。) 式(C)の特により有用な化合物は、トランス、トランス-メコン酸、シス、トランス-メコン酸、シス、シス-メコン酸、 α, α' -シス、トランス-ジメチルメコン酸、 α, α' -シス、シス-ジメチルメコン酸およびこれらの機能均等物である。これらおよび他の有用な化合物は米国特許第3,615,434号(1971年10月26日McConkeyに発行)に記載されている。



(式中、 R^1 は上記定義の通りであり、Zは6～7個の炭素原子の不飽和橋かけまたは非橋かけ炭素環核を形成するために必要な原子を表わす。) このような核は置換されていても置換されていなくてもよい。式(D)の特により有用な化合物は、4

(13)

-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸、ヘキサクロロ-5(2:2:1)-ビシクロヘプテン-2, 3-ジカルボン酸およびこれらの機能均等物である。これらおよび他の有用な化合物はカナダ特許第824,096号(1969年9月30日Menchらに発行)に記載されている。



(式中、 R^1 は上記定義の通りであり、 R^2 は水素、1～12個の炭素原子のアルキル、5～12個の炭素原子のシクロアルキルまたは6～12個の炭素原子のアリールである。) R^2 は可能である場合は、ハロゲン、ニトロ、アリール、アルコキシ、アリーロキシ等の如き、縮合反応と干渉しないような置換基で置換され得る。カルボニル基はシクロヘキサジエン核に互にメタまたはパラ位、

(14)

好ましくはバラ位に付いている。式 (E) の特に有用な化合物は、1, 3-シクロヘキサジエン-1, 4-ジカルボキシル酸、1, 3-シクロヘキサジエン-1, 3-ジカルボキシル酸、1, 5-シクロヘキサジエン-1, 4-ジカルボキシル酸およびこれらの機能均等物である。これらおよび他の有用な化合物は、ベルギー特許第754,892号(1970年10月15日発行)に記載されている。

放射線感光被覆物は、放射線感光組成物またはポリマーを当業界で使用されているあらゆる適切な溶剤または溶剤の組合せに分散させることによって調製できる。

放射線感光性は、被覆組成物中での増感剤を含有させることによって刺激することができる。適切な増感剤には、1-カルベントキシ-2-ケト-3-メチル-5-アザベンズアンスロン、ベンズアンスロンの如きアンスロン；ニトロ増感剤；トリフェニルメタン；キノン；シアニン染料増感剤；6-メトキシベータ-2-フリール-2-アクリロナフトンの如きナフトン増感剤；2,

6-ビス(p-エトキシフェニル)-4-(p-n-アミロキシフェニル)-チアビリリウムバクロレートおよび1, 3, 5-トリフェニルビリリウムフルオロボレートの如きビリリウムまたはチアビリリウム；フラノン；4-ピコリン-N-オキシド；2-クロロアンスラキノンの如きアンスラキノン；2-ベンゾイルカルベトキシメチレン-1-メチル-ベータナフトチアゾールおよびメチル2-(n-メチルベンゾチアゾリリデン)ジチオアセテートの如きチアゾール；メチル3-メチル-2-ベンゾチアゾリリデンジチオアセテート；3-エチル-2-ベンゾイルメチレン-ナフト(1, 2-d)-チアゾリン、ベンゾチアゾリン、(2-ベンゾイルメチレン)-1-メチル-ベータナフトチアゾリン、の如きチアゾリン；1, 2-ジヒドロ-1-エチル-2-フェナシリデンナフト(1, 2-d)-チアゾール；およびナフトチアゾリン；キノリゾン、ミヒラー(Michler)のケトン；およびミヒラーのチオケトンが含まれる。

(15)

増感剤に加えて、多数の他の添加物が被覆組成物中に存在し得、最終的にリソグラフ版の一部を形成する。例えば、色素または顔料を認識を助けるための着色像を得るために含有し得る。被覆組成物に有利に含有させることができる他の成分は、フィルム形成、被覆性、支持体への被覆の接着、機械的強度および安定性を改良するようにする材料である。

本発明のリソグラフ印刷版は通常の方法により、例えば透明画(トランスパレンシー)またはステンシルを通して化学線放射線の像状パターンに露光し得る。適切な放射線源には、カーボンアークランプ、水銀蒸気ランプ、蛍光灯、タングステンフィラメントランプ、写真用ランプ、レーザーおよび類似物が含まれる。

露光したリソグラフ印刷版は、通常の現像剤および現像技術を使用して現像し得る。例えば、上記の放射線感光性ポリエステルを含むリソグラフ印刷版を現像する際、現像剤組成物は版の表面に版の非像領域からポリマーを除去するに十分な時

(17)

(16)

間適用する。緩慢な機械的作用はこれらの領域からポリマー組成物を除去するのを助ける。かくして、拭くことが版に現像剤組成物を適用する有用な方法である。現像剤組成物は典型的には室温で使用されるが、約32℃までの高められた温度で使用され得る。現像剤組成物の最初の適用の後に、第2の適用を施すことができ、ついで被感組成物を1回または2回適用する。次いで版を乾燥する。

【実施例】

次の実施例で本発明をさらに説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

実施例1および比較例A~B

アルミニウム板を苛性溶液に浸漬し、表面から油および汚れを除いた。表面をブラシおよび研磨剤のスラリーで研磨した。ゆるんだ残留物を苛性溶液中でのエッチングおよび続く硝酸デスマッチング浴により除去した。アルミニウム板を硫酸電解液中で陽極酸化した。

(18)

比較例Aの板は、 14 mg/ml の被覆量でポリアクリルアミドの覆い層で被覆した。板は米国特許第3,030,208号、ヒドロキシエトキシシクロヘキサンとp-フェニレンジエトキシアクリレートの縮合物、に記載されたような放射線感光性被覆物で被覆した。

比較例Bの板を調製し上記のようにして陽極酸化した。陽極酸化した支持体を、PQ Corporationによって販売されているPQ-Dケイ酸ソーダの2%溶液中で処理した。 SiO_2 対 Na_2O 比は2:1であった。支持体は82℃の温度を有する浴中に45秒間浸漬した。支持体を洗浄し、乾燥し、上記のようにしてポリアクリルアミドおよび放射線感光性層で被覆した。

実施例1の板を調製し、上記のようにして陽極酸化し、PQ-Dケイ酸ソーダの2%溶液中で、86℃浴中で30秒間処理した。板を2%の酢酸亜鉛を含有する水浴中に30秒間浸漬した。浴温は65℃であった。支持体を洗浄し、乾燥し、上記のようにしてポリアクリルアミドおよび放射線

感光性層で被覆した。

乾燥した版を14段階を有するステップタブレット(step tablet)を含むフィルム原紙に接触させ、紫外線に富む放射線源に露光した。露光した版をネガ現像剤で処理し、リソグラフ板仕上剤で処理し、乾燥した。現像剤および仕上剤は米国特許第4,419,437号の実施例1~8に記載されているものである。

印刷版の感圧性および貯蔵寿命は次のようにして測定した。印刷版の貯蔵寿命は、49℃で2週間温置(インキューション)した後のステップタブレットを使用した被覆版のlog Eスピード変化量を、温置していない新しい印刷版のスピードと比較して測定することによって求めた。感圧性試験は、印刷版が非像領域からインクをはじく又は落とすスピードを測定し、版を印刷プレスの上に載せることを含む。プレスは版が全体のインクチャージを像および非像領域の両方に受けるように始められる、即ち緩和システム(dampening system)は適用されない。その後緩和システムが適用さ

(19)

れ、印刷はインクが非像領域から落ちるようになる。この操作は5分間保持で10回繰返される。報告された結果は、最後の1時間11回目の保持から計算され、最初の20枚のシートから得られる背景のインク密度測定から決定される。結果は、商業的に利用されているKodak Polymatic™ Litho Platesの性能と比較して報告される。

例	温置Log E スピード変化	感圧性
1	0.13	優秀
A	0.09	十分
B	—	優秀

比較例Bは、比較例Aのシリケート化しない版と比較して感圧性において著しい改良を示している。しかし、比較例Bの非露光放射線感光層は、支持体上に存在するシリケートとの反応のために層の不溶化を示し、版を使用不能にし、現像剤によって除去できなかった。

本発明の実施例1は、本発明の処理に試した印

(21)

(20)

刷版が改良された感圧性と優れた版安定性を発揮することを示している。

実施例2~3

浴温の効果

酢酸亜鉛浴の温度を次のようにした以外は、実施例1におけると同様にして印刷版を調製し、試験した。

実施例	T(℃)	温置Log E スピード変化	感圧性
2	21℃	0.44	優秀
3	38℃	0.31	優秀

この結果は、浴温が上昇すると安定性が改良されることを示している。

実施例4~8

浴温度の効果

印刷版を49℃浴中に25秒間浸漬し、酢酸亜鉛浴の温度を次のように変えた他は実施例1におけると同様にして、版を調製し試験した。

以下空白

(22)

実施例	濃度%	温置log E スピード変化	感圧性
4	0.5	0.40	優秀
5	1.0	0.14	優秀
6	2.0	0.07	優秀
7	3.0	0.09	優秀
8	5.0	0.17	優秀

この結果は、貯蔵安定性が約2%の浴濃度で最大に達することを示している。

実施例9～16

浴成分の効果

下記浴成分が、下記濃度、浴温および板浸漬時間で評価した以外は、実施例1におけると同様にして、印刷版を調製し試験した。

実施例	成分	濃度	浴温 ℃	浸漬時間 秒	温置log E スピード変化	感圧性
9	塩化亜鉛	2.0	66℃	30	0.55	優秀
10	塩化亜鉛	2.0	21℃	30	—	優秀
11	塩化亜鉛	2.0	38℃	30	—	優秀
12	ホウ酸亜鉛	2.0	66℃	30	0.12	優秀

(23)

調製した。シリケート化版を3.0%酢酸亜鉛浴と60℃で28秒間接触させた。この実施例の印刷版を適切に露光し、適切なリソグラフ現像剤および仕上剤を使用して処理した。受け入れられ得る印刷版がこの方法で提供された。

本実施例に従って調製したがシリケート化しなかった印刷版は受け入れられ得なかった。本実施例に従って調製したが酢酸亜鉛処理に試さなかったシリケート化版はいくつかの取扱い条件下で使用できなかった。

実施例18

陽極酸化電解液の効果

Anocoll Corporationによって供給されたアルミニウム板をワイヤーブラシで研磨し、硫酸電解液中で陽極酸化した。WesternによりWestern Hipe-on resinとして販売されたジアゾ樹脂を陽極酸化板上に75mg/m²樹脂被覆量になるように被覆した。溶液は水なしで被覆された。Olla 10G界面活性剤が被覆助剤として使用された。得られた印刷版を、14段階を有するステップタブレッ

(25)

13	酢酸 マグネシウム	3.0	54℃	15	0.37	優秀
14	酢酸 ニッケル	3.0	54℃	15	0.40	優秀
15	酢酸クロム	3.0	54℃	15	0.27	優秀
16	酢酸亜鉛	3.0	54℃	15	0.05	優秀

実施例10および11の非露光放射線感光層は現像剤によって除去できなかった。この結果は、塩化亜鉛は、安定性を発揮するために酢酸亜鉛よりも高い浴温を必要とし、酢酸亜鉛が版の安定性を改良する試剤としてその優れた性能の観点から好ましい塩であることを示している。

実施例17

放射線感光層の効果

放射線感光組成物が米国特許第3,859,099号に記載されたようなアルキルアクリレート、アクリロイルオキシアルキルキノンジアジド酸エステルおよびアクリロイルオキシアルキルカルボキシレート複合単位のポリ作用コポリマーであった以外は、実施例1に記載されたようにして印刷版を

(24)

トを通して、ハロゲン化金属光源に露光した。露光した印刷版を水道水を用いて処理した。可視像を提供するために印刷版をラブアップインク(rub-up ink)で手でインクを付け、洗浄し乾燥した。この印刷版は不安定性を示すインキュベーションの後、スピードゲインを得た。

上記のようにして陽極酸化したアルミニウム版を比較例Bにおけるようにして、ケイ酸ソーダの溶液中に浸漬することによってシリケート化した。この版を、本実施例で上記したようにして被覆し、露光し、処理した。この印刷版はジアゾ樹脂被覆材が非常に貧弱な安定性を示すので温置の後処理できなかった。

シリケート化段階に続いて実施例1におけるように酢酸亜鉛溶液中で処理した以外は上記のようにしてAnocoll アルミニウム印刷版を調製した。この印刷版は、温置の後にほんの僅かにスピードゲインがあったが、温置の前及び後できれいに処理され、非常に安定な印刷版であることを示した。

以下余白

(26)

効 果

本明細書に記載した金属塩層からなるリソグラフィ印刷板が改良された感圧性と延長された貯蔵寿命を示すことは、本発明の有利な技術的効果である。

特許出願人

イーストマン コダック カンパニー

特許出願代理人

弁理士 青 木 朗

弁理士 西 館 和 之

弁理士 石 田 敏

弁理士 山 口 昭 之

弁理士 西 山 雅 也

(27)